

Heterogene Katalyse als kinetisches Phänomen (Kurzfassung)

Haul, Robert

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1985 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.65-69



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

15.11.1985 in Braunschweig

Heterogene Katalyse als kinetisches Phänomen

(Kurzfassung)

Von Robert Haul

Die Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft hat der Aktualität, die gegenwärtig die Katalyse im Hinblick auf ihre Bedeutung für den Umweltschutz besitzt, durch die Wahl dieser Thematik bei der diesjährigen Verleihung der Gauß-Medaille Rechnung getragen [1]. Wenn hier bereits wieder die Rede von Katalyse ist, so geschieht dies mit der Absicht, aufzuzeigen, welche prinzipiellen Schwierigkeiten auch heute noch bei Anwendung modernster Analysemethoden bestehen, um den Ablauf katalytischer Reaktionen unter den in der Technik herrschenden Bedingungen aufzuklären.

In den letzten etwa zwanzig Jahren hat sich weltweit und mit großem apparativen Aufwand ein interdisziplinäres Forschungsgebiet entwickelt, die sogenannte „Surface Science“, genauer gesagt die Festkörper-Oberflächenforschung. Dazu hat vor allem die große Bedeutung beigetragen, die ihre Ergebnisse für das vielfältige und technisch so wichtige Anwendungsgebiet der Elektronik und auch für die Heterogene Katalyse besitzen.

Hierbei handelt es sich um eine Vielzahl von Oberflächen-Analysentechniken, die überwiegend an reinen oder gezielt chemisch veränderten Oberflächen, insbesondere von Einkristallen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) angewendet werden. Auf diese Weise können Informationen über die Eigenschaften von Festkörperoberflächen gewonnen werden, sowie über molekulare Wechselwirkungsprozesse, die sich an ihnen etwa mit Gasen abspielen, z.B. Adsorption oder Katalyse.

Einige Hinweise zur Art der Information und Methodik mögen dies verdeutlichen: Chemische Zusammensetzung (Auger-Elektronen-Spektroskopie – AES, Massenspektrometrie – MS, Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie – SIMS); Oberflächen-Gitterstruktur und geordnete Adsorptionsstrukturen (Beugung langsamer Elektronen – LEED); Bindungsverhältnisse (Thermische Desorptions-Spektroskopie – TDS, Photoelektronen-Spektroskopie – UPS, XPS); Elektrische Oberflächenleitfähigkeit; Elektronische Eigenschaften (Elektronen-Austrittsarbeit, Photoelektronen-Spektroskopie, Hall-Effekt); Vibronische Eigenschaften (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie – EELS, Infrarot-Spektroskopie – IR); Molekulare Stoßprozesse an Oberflächen (Molekularstrahl-Technik).

Um die Problematik in der Katalysforschung zu verdeutlichen, muß man sich vor Augen halten, daß diese Oberflächen-Analysentechniken – wie schon erwähnt – überwiegend an reinen wohldefinierten Festkörperoberflächen bei extrem niedrigen Drücken, kleiner als 10^{-6} und einem Basisdruck der Apparaturen von etwa 10^{-10} mbar, vorgenommen werden. Andererseits laufen die katalytischen Reaktionen in der Technik an heterogenen Katalysatoren ab, die keineswegs rein sind und fast immer aus fein-

teiligen und/oder porösen Feststoffen bestehen. Die technischen Arbeitsdrücke liegen zwischen Atmosphärendruck und einigen hundert bar. Somit besteht eine weite Kluft hinsichtlich der Oberflächen-Beschaffenheit und des Druckbereichs zwischen den Bedingungen der technischen Katalyse und der UHV-Analysenmethoden.

Aufgrund dieses Sachverhalts stellen sich zwei grundsätzliche Fragen: (1) wie aussagefähig sind die UHV-Analysenmethoden für die Vorgänge bei der technischen Heterogenen Katalyse, (2) wie kann die aufgezeigte Kluft methodisch überbrückt werden.

Zunächst muß man bedenken, daß eine anfangs wohl-definierte und -charakterisierte Einkristall-Oberfläche sich beim Einsetzen einer katalytischen Reaktion hinsichtlich ihrer chemischen Beschaffenheit und Struktur verändern kann. Auch bei technischen Katalysatoren erfolgt zunächst eine Formierung der Oberflächenschichten. Die dann unter stationären Reaktionsbedingungen sich einstellende Katalysatoroberfläche stellt – ebenso wie etwa die Ausgangs-Einkristallfläche – einen wohl-definierten Zustand dar, und dieser reaktive Zustand ist von eigentlichem Interesse.

Ein geradezu klassisches Beispiel für die erfolgreiche Anwendung von UHV-Oberflächen-Analysenmethoden zur Aufklärung des Mechanismus einer katalytischen Reaktion, sind die Arbeiten von Ertl und Mitarbeitern über die oszillierende Oxidation von Kohlenmonoxid durch Sauerstoff an Platin-Einkristallflächen [1, 2]. Bei der hier aufgeworfenen Fragestellung muß man jedoch bedenken, daß die Ergebnisse der bei Drücken von etwa 10^{-6} mbar untersuchten katalytischen Reaktionen nicht ohne weiteres auf die bei Atmosphärendruck ablaufenden periodischen Prozesse [3] zu übertragen sind, bei denen u. a. auch Einflüsse der Wärmeleitung eine Rolle spielen können.

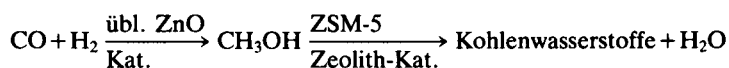
Zur Überbrückung der Kluft im Druckbereich bieten sich prinzipiell zwei apparative Methodiken an: (1) Analyse der Katalysatoroberfläche vor und nach erfolgter Reaktion, (2) Analyse während des Ablaufs der Reaktion.

Im ersteren Fall wird beispielsweise innerhalb des UHV-Analysensystems ein kleiner Reaktionsraum von außen manipulierbar vakuumdicht abgetrennt, der katalytische Reaktionen selbst bis etwa 100 bar zuläßt [4]. Neuerdings sind aufwendige Geräte entwickelt worden, bei denen der Katalysator mit Hilfe eines UHV-kompatiblen Schleusensystems zwischen Reaktor und Analysenapparaturen rasch hin- und hertransportiert werden kann [5]. In beiden Fällen hat die diskontinuierliche Arbeitsweise den prinzipiellen und entscheidenden Nachteil, daß in der Zeit zwischen Reaktion und Analyse die Katalysatoroberfläche sich drastisch verändern kann. Der Druckabfall über viele Zehnerpotenzen kann zur spontanen Desorption adsorbierter Moleküle führen und zusammen mit Temperaturänderungen die Oberfläche in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur modifizieren.

Unter diesen Umständen dürfte offensichtlich die zweite, oben erwähnte Arbeitsweise, bei der die Analyse während der ablaufenden katalytischen Reaktion erfolgt, am ehesten die eigentlich interessierenden Informationen liefern. Leider wird jedoch damit die Wahl möglicher Analysenverfahren entscheidend eingeschränkt, insbesondere durch den Fortfall der elektronen-spektroskopischen Methoden, die Hochvakuum-Bedingungen erfordern.

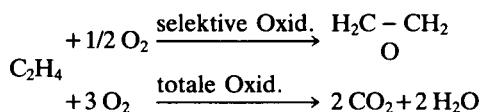
Kontinuierliche Untersuchungen bei währender katalytischer Reaktion sind jedoch in einem weiten Druckbereich mit Hilfe einer massenspektrometrischen Sonde möglich, wie sie in jüngster Zeit bei unseren Arbeiten entwickelt und angewendet worden ist. Dabei befindet sich eine Lochblende in Form einer Kapillarspitze unmittelbar an der von außen manipulierten Oberfläche des Katalysators. Die Sonde ist direkt mit einem Omegatron- oder Quadrupol-Massenspektrometer verbunden und ermöglicht so die praktisch verzögerungsfreie Registrierung der Gaszusammensetzung auch bei schnell verlaufenden Vorgängen unmittelbar am Katalysator. Durch Variation der Weite des Kapillarlecks kann die Kinetik katalytischer Reaktionen in einem weiten Druckbereich verfolgt werden (10^{-7} bis 10^{+3} mbar).

Auf diese Weise wurde von uns die Kinetik der oszillierenden katalytischen CO-Oxidation an Platinfolie erstmals im Druckbereich unterhalb einer Atmosphäre untersucht [6]. Kürzlich haben wir mit einer derartigen Versuchsanordnung kinetische Messungen zur Konversion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen an Zeolith-Katalysatoren vorgenommen [7]. Dieser nach der Erdlkrise von der Mobil Corp. in den USA entwickelte Prozeß [8] stellt einen neuen Weg zur Gewinnung von Benzin und Chemie-Rohstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff dar, neben der Kohlehydrierung nach Bergius-Pier und der Fischer-Tropsch-Synthese.



Obwohl dieses Verfahren bei der zur Zeit reichlichen Erdlversorgung keine wirtschaftliche Bedeutung besitzt, liegen inzwischen zahlreiche verfahrenstechnische Untersuchungen vor, um nötigenfalls eine Produktion aufnehmen zu können. Da die Frage nach dem Reaktionsmechanismus dieser katalytischen Reaktion nach wie vor offen ist, wurde die hier entwickelte Versuchstechnik zur Untersuchung der Kinetik herangezogen. Auf diese Weise gelang es, unter Reaktionsbedingungen, bei denen ausschließlich niedere Olefin-Kohlenwasserstoffe gebildet werden, kinetische Daten zu gewinnen, die eine Diskussion des Reaktionsmechanismus ermöglichen.

Eine Reihe weiterer Arbeiten galt der Kinetik und dem Mechanismus der selektiven Oxidation des Ethylens zu Ethylenoxid an Silber-Katalysatoren, einem Verfahren von großer technischer Bedeutung. Hierzu wurden wiederum mit einer massenspektroskopischen Sonde in einem weiten Druckbereich (10^{-6} bis $2 \cdot 10^{+2}$ mbar) vorgenommen [9, 10]. Als Reaktor diente ein Strömungsrohr, das entweder ein Bündel dünner, orientiert gepackter Silberdrähte oder Silberfolie als Katalysator enthielt.



Die Modellierung der katalytischen Reaktion und die Ermittlung der kinetischen Parameter [10] erfolgte mit Hilfe des von Temkin [11] entwickelten Formalismus. Zusammen mit thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen [12, 13] über die reak-

tive Sauerstoff-Spezies an Silberoberflächen, ergab sich so ein Reaktionsmechanismus, der in wesentlichen Punkten von den bisher überwiegend vertretenen Auffassungen abweicht [14, 15]. Hiernach ist nicht molekular adsorbierter Sauerstoff (O_2^{ads}) für die Ethylenoxidbildung maßgebend, sondern dissoziativ chemisorbierte Sauerstoffatome bilden mit Ethylen ein gemeinsames Oberflächen-Intermediat für selektive und totale Oxidation. Hohe Selektivität wird nur erzielt, wenn gleichzeitig eine Oberflächenschicht eines nichtstöchiometrischen, halbleitenden Silberoxids (Ag_2O) auf dem Silberkatalysator vorhanden ist. Die Wahl zwischen selektiver und totaler Oxidation hängt von der Verweilzeit des intermediär gebildeten Adsorptionskomplexes ab, die ihrerseits von der Geschwindigkeit des Elektronen-Transfers zur Halbleiterschicht bestimmt wird. Maßgebend hierfür ist die energetische Lage der Oberflächenzustände in Bezug auf das Fermi-Niveau, das durch den Oxidationszustand der Katalysatoroberfläche und chemische Dotierung festgelegt werden kann.

Schlußfolgerungen

Die in neuerer Zeit entwickelten vielfältigen Ultrahochvakuum-Oberflächenanalysen-Methoden haben die Forschung auf dem Gebiet der Heterogenen Katalyse außerordentlich befruchtet. Allerdings besteht eine weite Kluft hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatoren und des Druckbereichs zwischen den Bedingungen der technischen Katalyse und der Analysenmethoden. Daher können die Ergebnisse nicht ohne weiteres übertragen werden.

Letzten Endes ist die Katalyse ein kinetisches Phänomen. Dieser Sachverhalt tritt gelegentlich in den Hintergrund gegenüber der Fülle und Vielfalt eindrucksvoller Ergebnisse der „Surface Science“ über die Eigenschaften von Festkörperoberflächen und die Vorgänge bei der Chemisorption. Andererseits sind kinetische Untersuchungen allein nicht schlüssig beweisend für einen Reaktionsmechanismus. Daher sollten sie ergänzt werden durch Untersuchungen mit Oberflächen-Spektroskopischen Methoden, die möglichst auch bei den höheren Drücken der technischen Katalyse anwendbar sind. Hierbei ist zu erwarten, daß die Laser-Infrarot-Spektroskopie eine besondere Rolle spielen wird, die Messungen über weite Druckbereiche und zum Vergleich mit technischen Katalysatoren auch an Einkristalloberflächen ermöglicht.

Literaturhinweise

- [1] Verleihung der Carl-Friedrich-Gauß-Medaille 1985 an Prof. Dr. G. Ertl, München. Braunschweigische Wissenschaftliche Gesellschaft, Jahrbuch 1985, S. 140.
- [2] R. Imbihl, M. P. Cox und G. Ertl: J. Chem. Phys., **83** (1985), 1578.
- [3] E. Wicke, P. Kummer, W. Keil und J. Schiefler: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 315 (1980).
- [4] D. W. Blakely, E. J. Kozak, B. A. Sexton und G. A. Somorjai: J. Vac. Sci. Technol., **13**, 1091 (1976).
- [5] C. T. Campbell und M. T. Paffett: Surface Sci., **139**, 396 (1984); UHV-Oberflächenanalysen Universal-Großgerät der Firma Leybold-Heraeus, Köln.

- [6] D. Barkowski, R. Haul und U. Kretschmer: *Surface Sci.*, **107**, L 329 (1981).
- [7] U. Kretschmer: Diss. Univ. Hannover, 1985.
- [8] Cl. D. Chang und A.J. Silvestri: *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
- [9] U. Zeeck: Diss. Univ. Hannover, 1982.
- [10] G. Neubauer: Diss. Univ. Hannover, 1985.
- [11] M.I. Temkin: *Adv. in Catalysis*, **28**, 173 (1979).
- [12] D. Hoge: Diplomarbeit Univ. Hannover, 1981.
- [13] D. Fischer: Diss. Univ. Hannover, 1982.
- [14] R. Haul, D. Hoge, G. Neubauer und U. Zeeck: *Surface Sci.*, **122**, L 622 (1982).
- [15] R. Haul, G. Neubauer, D. Fischer, D. Hoge und U. Zeeck: *Proceed. 8th Intern. Catalysis Congr.*, Berlin, Vol. 3, 265 (1984).